

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281835

(P2000-281835A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	4 F 0 7 0
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A 4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q Z
// (C 0 8 L 9/00 91:00)			
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-91573	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年3月31日 (1999.3.31)	(72) 発明者	唐渡 毅 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		Fターム(参考)	4F070 AA06 AA08 AC05 AC20 AC45 AC46 AC56 AE08 GA05 GA10 GB02 GC01 GC06 4J002 ACD81 AE052 DA036 DA047 DD007 DJ016 EJ027 EK037 EN047 EN077 ES017 FD016 FD147 FD150 GN01

(54) 【発明の名称】 油展ゴム、ゴム組成物および架橋物

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、補強材を配合したときに加工性に優れたゴム組成物が得られ、さらにそのゴム組成物を架橋すると優れた引張強度、耐摩耗性、低発熱性を有するゴム材料となる油展ゴムを提供することにある。

【解決手段】 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1.2 ~ 2.2 である共役ジエン系重合体を必須とするゴム成分であって、該ゴム成分に含有される共役ジエン単量体単位の総量中のビニル結合単位量が 20% 以上であるゴム成分 100 重量部と、全酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  以下、流動点が  $50^\circ\text{C}$  以下、アロマ炭素含有量が 20% 以上であるプロセス油 5 ~ 60 重量部とを含有する油展ゴムを調製する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.2～2.2である共役ジエン系重合体を必須とするゴム成分であって、該ゴム成分に含有される共役ジエン単量体単位の総量中のビニル結合単位量が20%以上であるゴム成分100重量部と、全酸価が1mg KOH/g以下、流動点が50℃以下、アロマ炭素含有量が20%以上であるプロセス油5～60重量部とを含有する油展ゴム。

【請求項2】 請求項1記載の油展ゴムと補強剤とを含有してなるゴム組成物。

【請求項3】 請求項2記載のゴム組成物を架橋してなる架橋物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、引張強度、耐摩耗性および低発熱性に優れた架橋物の材料となる油展ゴム、該油展ゴムと補強剤とを含有したゴム組成物および該ゴム組成物を架橋してなる架橋物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、ゴムの引張強度や耐摩耗性の改良が試みられている。特に、高分子量のゴムを用いる方法や、カーボンブラックなどの補強材を配合してゴムを改質する方法が広く用いられている。しかし、高分子量のゴムは粘度が高くなり、補強材を配合したゴム組成物は硬くなるため、加工性に劣るという問題があった。

【0003】 さらに、省資源化や環境対策などが重視されるようになるにつれて、自動車の低燃費化に対する要求がより厳しくなりつつある。最もゴムが使用されている自動車タイヤ材料の分野においても、タイヤの転動抵抗を小さくして、自動車の低燃費化を推進することが求められている。

【0004】 一般に、タイヤの転動抵抗を小さくするためには、タイヤ材料として低発熱性の架橋ゴムが用いられる。低発熱性の架橋ゴムとして、ジエン系ゴムに補強剤としてシリカを配合したゴム組成物を架橋したものをを用いることが提案されている。しかし、シリカ配合ゴム組成物の架橋物は、一般的なカーボンブラック配合ゴム組成物の架橋物と比較して、耐摩耗性と引張強度に劣るという問題があった。

【0005】 シリカ配合ゴム組成物の架橋物の耐摩耗性を高めるために、ゴムの分子量を大きくしたり、ゴムへのシリカの配合量を多くする方法が行われている。しかし、これらの方法によるゴムの改質は、やはり、ゴム組成物の加工性を悪化させてしまうという問題を生じ、また、架橋物の硬度が高くなるためにタイヤの路面把握力を下げってしまうという問題を生じる。

【0006】 ゴム組成物に良好な加工性を持たせる方法として、ゴムに特定の分子量分布を持たせる方法が提案されている（特開昭61-255908号公報など）。しかし、この方法でゴムを改質すると、架橋物が低発熱

性に劣るという問題があった。

【0007】 また、ゴムにプロセス油を加えて油展ゴムとすることでゴム組成物の加工性を改良することも提案されている（特開平7-292161号公報など）。しかし、プロセス油を加えて得られた油展ゴムの架橋物は、耐摩耗性や引張強度が大きく低下してしまうという問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、補強材を配合したときに加工性に優れたゴム組成物が得られ、さらにそのゴム組成物を架橋すると優れた引張強度、耐摩耗性、低発熱性を有するゴム材料となる油展ゴムを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、補強材を配合しても加工性に優れ、架橋すると優れた引張強度、耐摩耗性、低発熱性を有するゴム材料について鋭意研究の結果、特定のゴム成分を特定のプロセス油で油展して得られる油展ゴムを用いれば、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】 かくして、本発明によれば、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.2～2.2である共役ジエン系重合体を必須とするゴム成分であって、該ゴム成分に含有される共役ジエン単量体単位の総量中のビニル結合単位量が20%以上のゴム成分100重量部と、全酸価が1mg KOH/g以下、流動点が50℃以下、アロマ炭素含有量が20%以上であるプロセス油5～60重量部とを含有する油展ゴムが提供される。

【0011】 また、本発明によれば、該油展ゴムと補強剤とを含有してなるゴム組成物が提供される。

【0012】 さらに、本発明によれば、該ゴム組成物を架橋してなる架橋物が提供される。

## 【0013】

【発明の実施の形態】（油展ゴム） 本発明の油展ゴムは、特定のゴム成分と特定のプロセス油とを含有する。

【0014】 ゴム成分

本発明の油展ゴムに含有されるゴム成分は、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.2～2.2である共役ジエン系重合体を必須とし、該ゴム成分に含有される共役ジエン単量体単位の総量中のビニル結合単位（1, 2-ビニル結合した単位および3, 4-ビニル結合した単位）量の下限が、20%、好ましくは40%、より好ましくは50%、上限が好ましくは90%、より好ましくは85重量%、特に好ましくは80重量%のものである。ビニル結合単位の割合が過度に小さいと、目的とするゴム組成物の架橋物の引張強度や耐摩耗性が劣る場合がある。ビニル結合単位の割合が過度に高いものは製造が困難である。ビニル結合単位以外の共役ジエン単量体単位は、1, 4結合した単位であって、1, 4-シス結合した単位または1, 4-トランス結合した単位のいずれであつ

てもよく、両方が存在していてもよい。

【0015】ゴム成分は、単独のゴムに限定されず、多種のゴムを混合したものでよく、上記の条件を満たす限り、共役ジエン単量体単位を有さないゴムを含有したものであってもよいが、共役ジエン系ゴムを必須成分として含有するものであり、ゴム成分中の共役ジエン重合体量の下限は、好ましくは50重量%、より好ましくは60重量%、特に好ましくは70重量%、上限は100重量%である。共役ジエン単量体のホモポリマーであっても、共役ジエン単量体と共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

【0016】共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエンなどが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】共役ジエン単量体と共重合可能な単量体は、特に限定されない。例えば、アミノ基含有ビニル単量体、ピリジル基含有ビニル単量体、ヒドロキシル基含有ビニル単量体、アルコキシル基含有ビニル単量体、芳香族ビニル単量体などが挙げられ、中でも芳香族ビニル単量体が好ましい。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレンなどを挙げることができる。これらの中でも、スチレンが特に好ましい。これらの共重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0018】共役ジエン系ゴム中の共役ジエン単量体単位量の下限は、好ましくは50重量%、より好ましくは60重量%、特に好ましくは70重量%、上限は100重量%、好ましくは95重量%、より好ましくは92重量%、特に好ましくは90重量%である。共役ジエン単量体単位量が小さすぎると、共役ジエン系ゴムがゴムとしての好ましい特性を示さない場合がある。

【0019】共役ジエン系ゴム中の共役ジエン単量体単位中のビニル結合単位の割合は、下限が好ましくは20重量%、より好ましくは40重量%、特に好ましくは50重量%、上限が好ましくは90重量%、より好ましくは85重量%、特に好ましくは80重量%である。

【0020】共役ジエン系ゴムが、共役ジエン単量体と共重合可能な単量体の単位を含有する場合は、共重合可能な単量体の単位の連鎖分布については、特に制限はさ

れない。共重合可能な単量体単位中、共役ジエン単量体単位のみと直接結合している単量体単位量（独立鎖量）の下限は、好ましくは50重量%、より好ましくは60重量%、特に好ましくは70重量%、上限は100重量%である。共重合可能な単量体の単位中、共重合可能な単量体単位が8個以上連なっている部分の単位量（長連鎖量）の下限は0重量%、上限は好ましくは2重量%、より好ましくは1重量%、特に好ましくは0.5重量%である。これらの範囲のゴム組成物の架橋物は、引張強度、耐摩耗性および低発熱性に優れる。

【0021】ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した、共役ジエン系ゴムのポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）の下限は、好ましくは200,000、より好ましくは400,000、特に好ましくは600,000、上限は好ましくは2,000,000、より好ましくは1,500,000、特に好ましくは1,200,000である。共役ジエン系ゴムの重量平均分子量（Mw）が、過度に小さいとゴム組成物の架橋物の発熱性、耐摩耗性、引張強度などが劣る場合があり、逆に、過度に大きいとゴム組成物の加工性が劣る場合がある。共役ジエン系ゴムは、カップリング剤を用いて変性し、分子量を大きくしたものであってもよい。

【0022】共役ジエン系ゴムの重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）である分子量分布の下限は、1.2、好ましくは1.3、より好ましくは1.4、上限は、2.2、好ましくは2.1、より好ましくは2.0である。共役ジエン系ゴムの分子量分布（Mw/Mn）が過度に小さいとゴム組成物の加工性が劣る場合があり、逆に、過度に大きいとゴム組成物の架橋物の発熱性、引張強度、耐摩耗性などが劣る場合がある。

【0023】ゴム成分は、極性基を有する共役ジエン系ゴム、特にアミノ基とアルコキシシリル基とを有する共役ジエン系ゴムを含有するものが好ましい。極性基を有する共役ジエン系ゴムを含有していると、油展ゴム中に補強材が均一に分散しやすく、また、補強材としてシリカを用いた場合にはシリカとゴム成分との密着性などに優れる。ゴム成分中、極性基を有する共役ジエン系ゴムの量の下限は、好ましくは10重量%、より好ましくは20重量%、特に好ましくは30重量%、さらに好ましくは40重量%、上限は100重量%である。極性基を有する共役ジエン系ゴムは、極性基を有する単量体を共重合したものであっても、変性によって極性基を導入したものであってもよい。

#### 【0024】プロセス油

本発明で用いるプロセス油は、全酸価の上限が1mg KOH/g、好ましくは0.4mg KOH/g、より好ましくは0.1mg KOH/gのものである。全酸価とは、プロセス油中の全酸性成分の量を示す値であり、プロセス油1g中に含有される全酸性成分を中和するのに

必要な水酸化カリウムの量で表される。全酸価が過度に大きいプロセス油を用いるとゴム組成物の架橋物の発熱性や耐摩耗性が劣る場合がある。

【0025】このプロセス油は、全酸価が $1\text{mg KOH/g}$ より大きいプロセス油を塩基性化合物と反応させることにより、全酸価を $1\text{mg KOH/g}$ 以下のプロセス油として調整したものであってもよい。また、全酸価が $1\text{mg KOH/g}$ より大きなプロセス油を用い、伸展と同時に使用するプロセス油の全酸価を $1\text{mg KOH/g}$ 以下に調整するのに必要な量の塩基性化合物を配合し、伸展の操作中に反応させてもよい。

【0026】本発明で用いるプロセス油の流動点の下限は、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ 、上限は $50^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ である。流動点がこの範囲であれば、低発熱性に優れたゴム組成物の架橋物が得られる。一方、流動点が過度に低いプロセス油を用いると、ゴム組成物の架橋物の耐摩耗性が不十分となり、また、過度に高いプロセス油は粘度が高く、伸展が困難になる場合がある。

【0027】本発明で用いるプロセス油のクルツ分析法によるアロマ炭素含有量(CA%)の下限は20%、好ましくは22%、より好ましくは25%、上限は100%、パラフィン炭素量(CP%)の下限は0%、上限は好ましくは55%、より好ましくは50%、特に好ましくは45%のものである。CA%が小さすぎたり、CP%が大きすぎたりすると、ゴム組成物の架橋物の引張強度、耐摩耗性が不十分となる。

【0028】本発明で用いるプロセス油の多環芳香族の含有量は、好ましくは3%未満である。プロセス油の多環芳香族含有量は、IP346の方法(英国のTHE INSTITUTE OF PETROLEUMの検査方法)により測定できる。

#### 【0029】油展ゴム

本発明の油展ゴムは、上記のゴム成分と上記のプロセス油を含有するものである。配合の量比は、該ゴム成分100重量部に対して、該プロセス油量の下限は5重量部、好ましくは10重量部、より好ましくは20重量部、上限は100重量部、好ましくは80重量部、より好ましくは60重量部である。

【0030】油展ゴムのムーニー粘度の下限は、好ましくは20、より好ましくは25、特に好ましくは30、上限は、好ましくは100、より好ましくは90、特に好ましくは80である。ムーニー粘度が過度に小さいとゴム組成物の架橋物の発熱性や耐摩耗性が劣る場合があり、過度に大きいとゴム組成物の加工性が劣る場合がある。

【0031】(油展ゴムの製造方法)以下に、本発明の油展ゴムの製造方法の一例を挙げて説明する。

#### 【0032】重合工程

炭化水素溶媒中、極性化合物存在下、有機活性金属を開

始剤として共役ジエン系ゴムを重合する。この重合工程で用いられる炭化水素溶媒としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられ、単独、あるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0033】極性化合物としては、エーテル化合物、3級アミン、アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられ、エーテル類と3級アミンが好ましい。

【0034】有機活性金属としては、有機アルカリ金属が好ましく、有機モノリチウム化合物や多官能性有機リチウム化合物などの有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物などが挙げられ、有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物が特に好ましい。これらの有機活性金属は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】炭化水素溶媒は、単量体濃度が1重量%~30重量%になるように用いることが好ましい。有機活性金属の使用量は、要求される生成重合体の分子量によって適宜選択されるが、単量体100g当り、0.1~30ミリモルが好ましい。極性化合物の使用量は、有機活性金属1モルに対して、0.5~100モルが好ましい。極性化合物の使用量が過度に少ないと、共役ジエン単量体単位中のビニル結合単位の割合が低くなる。共役ジエン単量体と共重合可能な単量体の使用量は、ジエン系ゴムの用途に応じて適宜選択される。

【0036】重合反応は、好ましくは、 $-78\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で、回分式あるいは連続式などの重合様式で行われ、好ましくは回分式で行われる。

#### 【0037】変性工程

上記の重合工程のように、有機活性金属を開始剤として重合すると、重合体鎖末端に有機活性金属が結合した重合体得られる。重合体鎖に有機活性金属が結合している重合体は、末端変性剤やカップリング剤などの変性剤を反応させて変性させることができる。本発明で用いる共役ジエン系ゴムは、末端変性剤やカップリング剤を用いて変性したものであってもよく、変性する場合は、重合工程と反応停止工程の間に変性工程を設けて変性させることが好ましい。

【0038】末端変性剤を重合体鎖と反応させた場合には、有機活性金属結合部位に極性基などの原子団が重合体鎖に導入することができる。変性剤は特に限定されないが、一般には、末端変性剤やカップリング剤が用いられる。これらの変性剤を重合体鎖末端に有機活性金属が結合した共役ジエン系ゴムと接触させることにより、末端変性剤を用いた場合は末端に極性基が導入された末端変性共役ジエン系ゴムが、カップリング剤を用いた場合は通常はカップリング剤が複数の共役ジエン系ゴムと結合したいわゆるカップリング型重合体得られる。カップリング剤を用いる場合は重合体鎖との結合部位を3つ

以上有しているカップリング剤を用いることが好ましい。

【0039】末端変性剤は、重合体末端に極性基を導入できる限り特に限定されないが、3級アミノ基を導入できるものが好ましい。そのような末端変性剤としては、アクリル酸またはメタアクリル酸のエステルなどのN、N-ジ置換アミノアルキルアクリレート、アクリルアミド化合物またはメタクリルアミド化合物、N、N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物、ピリジル基含有ビニル化合物、N-置換環状アミド類、N-置換環状尿素類、N-置換アミノケトン類、N-置換アミノアルデヒド類、N-置換カルボジイミド類、シッフ塩基類などが例示される。これらの末端変性剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用して使用する。末端変性剤の使用量は、共役ジエン系ゴムに要求される特性によって適宜選択され、好ましくは、有機活性金属に対して、0.1～50当量である。

【0040】末端変性後に、さらに変性処理を行ってもよい。例えば、重合体鎖に第3級アミノ基が導入されている場合、4級化剤で処理し、第3級アミノ基を第4級アミノ基に変えてもよい。そのような4級化剤としては、硝酸アルキル、アルキル硫酸カリウム、ジアルキル硫酸、アリアルスルホン酸アルキルエステル、ハロゲン化アルキル、金属ハロゲン化合物などが挙げられる。

【0041】変性反応は、分子中に結合した有機活性金属を有する重合体と末端変性剤とを接触させればよい。変性反応における反応温度及び反応時間は、広範囲に選択できるが、好ましくは15～120℃、1秒～10時間である。変性率は、好ましくは10～100%である。変性率は、GPCの示差屈折計で測定した吸収強度(RI)に対する紫外可視分光光度計で測定した吸収強度(UV)の割合(UV/RI)を求め、予め作成した検量線によって決定することができる。

【0042】カップリング剤を重合体鎖と反応させた場合には、有機活性結合部位でカップリング剤を介して複数の重合体鎖をカップリングさせることができる。カップリング剤も、カップリング型重合体を製造できる限り特に限定されず、スズ系カップリング剤、ケイ素系カップリング剤、不飽和ニトリル系カップリング剤、エステル系カップリング剤、ハライド系カップリング剤、リン系カップリング剤などを挙げることができる。これらのカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。カップリング剤の使用量は、要求される重量平均分子量やカップリング率、カップリング剤の反応性などに応じて適宜選択することができるが、有機活性金属に対して、0.1～10当量が好ましい。カップリング反応は、好ましくは、0～150℃で、0.5～20時間の反応条件で行われる。カップリング率は、適宜選択することができるが、好ましくは10～100%である。カップリング率は、

カップリング反応の前後にGPCにより示差屈折計で測定したピークについて、カップリング反応前のピークと同一位置のカップリング反応後のピークの面積と、カップリング反応後のそれよりも高分子量のピークの面積との比率から求めることができる。

#### 【0043】反応停止工程

重合反応工程終了後、または変性反応工程終了後に、重合体末端に結合したままの有機活性金属を失活させて除去するために、重合系に重合停止剤を添加として重合反応を停止する。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノールなどのアルコールが挙げられる。重合停止剤の添加量は、有機活性金属に対して、1.0～50当量が好ましい。

#### 【0044】プロセス油添加工程

反応停止工程により重合反応が停止した重合系に本発明で用いるプロセス油を添加し、均一に分散するように十分に攪拌する。この場合、必要に応じて、配合剤をプロセス油と共にこの工程で添加してもよい。次工程で溶媒除去や乾燥の工程で重合体が加熱される場合は、老化防止剤の内、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などをこの工程で添加することが好ましい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて決めればよい。

#### 【0045】回収工程

プロセス油などを添加した後、回収工程で重合系から重合体を回収する。ここで重合体はプロセス油と混合した油展ゴムとして回収される。

【0046】油展ゴムの回収方法は特に限定されない。例えば、重合系を加熱などにより乾燥させて溶媒を除去する直接乾燥方法、重合したゴムの貧溶媒中に重合系を注ぎ込んで析出させた油展ゴムの濾別などにより回収し、乾燥して溶媒を除去する方法、重合系に高温のスチームを吹き込んで溶媒を除去すると共にスチームが冷却して生成した水中に油展ゴスをクラム状に析出させ、濾別などにより回収し、乾燥して水分を除去するスチームストリッピング法などがある。また、これらの方法で金属残渣などの不純物が十分に除去できない場合は、油展ゴムの良溶媒に溶解し、貧溶媒中で析出させる処理を繰り返して洗浄して、油展ゴスを回収してもよい。

【0047】スチームストリッピング法を行う場合は、分散剤や凝固助剤などをスチームストリッピング処理前に重合系に添加するか、あるいはストリッピング帯の水に添加しておいて、高温のスチームと共に重合系中に吹き込む。

【0048】分散剤は、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などが一般的に用いられている。分散剤は、ストリッピング帯の水に対して、好ましくは0.1～3000ppmになるように添加される。

【0049】凝固助剤としては、リチウム、ナトリウム

ム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズなどの金属の水溶性塩が使用される。

【0050】良好な粒径を有するクラム状の油展ゴムを得るためには、水中に分散したクラム状の油展ゴムの濃度は、ストリッピング帯の水に対して、0.1~20重量%が好ましい。得られた水分を含むクラム状油展ゴムは、含水率が1~30重量%になるまで脱水することが好ましい。必要に応じて、クラム状油展ゴムを回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機などにより、含水率が好ましくは35~60重量%になるように水切りした後、脱水する。脱水するには、ロール、パンバリー式脱水機、スクリュウ押出機式脱水機などの圧縮水紋機を用いればよい。脱水後、例えば、スクリュウ型押出機や、ニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機などの乾燥機を用いて乾燥し、油展ゴムの含水率を1重量%未満にすることが好ましい。

【0051】(ゴム組成物)本発明のゴム組成物は、本発明の油展ゴム、補強材および必要に応じてその他の配合剤を含有するものである。

#### 【0052】補強材

補強剤としては、特に制限はないが、例えば、シリカやカーボンブラックなどを用いることができる。

【0053】シリカとしては、特に制限はないが、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、及び特開昭62-62838号公報に開示されている沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが特に好ましい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0054】シリカの比表面積は、特に制限はされないが、窒素吸着比表面積(BET法)の下限は、好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $120\text{m}^2/\text{g}$ 、上限は、好ましくは $400\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $220\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $190\text{m}^2/\text{g}$ である。この範囲である場合に、ゴム組成物の架橋物の引張強度、耐摩耗性及び発熱性などの改善が十分に達成され、好適である。なお、窒素吸着比表面積は、ASTMD3037-81に準じBET法で測定される値である。

【0055】カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを用いることができる。これらの中でも、特にファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどの種々のグレードのものが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0056】カーボンブラックの比表面積は、特に制限はないが、窒素吸着比表面積( $\text{N}_2\text{SA}$ )の下限は、好ましくは $5\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $80\text{m}^2/\text{g}$ 、上限は、好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $130\text{m}^2/\text{g}$ である。窒素吸着比表面積がこの範囲である時に、ゴム組成物の架橋物の引張強度や耐摩耗性が高いレベルで改善され好適である。

【0057】また、カーボンブラックのDBP吸着量も、特に制限はないが、その下限は、好ましくは $5\text{ml}/100\text{g}$ 、より好ましくは $50\text{ml}/100\text{g}$ 、特に好ましくは $80\text{ml}/100\text{g}$ 、上限は、好ましくは $300\text{ml}/100\text{g}$ 、より好ましくは $200\text{ml}/100\text{g}$ 、特に好ましくは $160\text{ml}/100\text{g}$ である。DBP吸着量がこの範囲である場合には、ゴム組成物の架橋物の引張強度や耐摩耗性が大きく改善され好適である。

【0058】さらに、カーボンブラックとして、特開平5-230290号公報に開示されているセチルトリメチルアンモニウムブロマイドの吸着(CTAB)比表面積が $110\sim170\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $24,000\text{psi}$ の圧力で4回繰り返し圧縮を加えた後のDBP( $24\text{M}$ DBP)吸油量が $110\sim130\text{ml}/100\text{g}$ であるハイストラクチャーカーボンブラックを用いることにより、耐摩耗性をさらに改善できる。

【0059】ゴム成分100重量部に対する補強剤の配合量の下限は、好ましくは10重量部、より好ましくは20重量部、特に好ましくは30重量部、上限は、好ましくは200重量部、より好ましくは150重量部、特に好ましくは120重量部である。

【0060】本発明のゴム組成物には、補強剤としてシリカ単独で、あるいはシリカとカーボンブラックとを併用して用いることが好ましい。シリカとカーボンブラックとを併用する場合の混合割合は、用途や目的に応じて適宜選択されるが、シリカ：カーボンブラックの重量比で、好ましくは10：90~99：1、より好ましくは30：70~95：5、特に好ましくは50：50~90：10である。

【0061】本発明のゴム組成物が補強剤としてシリカを含有する場合は、シランカップリング剤を添加すると、発熱性や耐摩耗性がさらに改善されるので好適である。シランカップリング剤は、特に限定はないが、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィドなどや、特開平6-248116号公報に記載される $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 $\gamma$ -ト

リメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトラスルフィドなどのトラスルフィド類などを挙げることができる。混練時のスコーチを避けられるので、シランカップリング剤は、一分子中に含有される硫黄が4個以下のものが好ましい。

【0062】これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。シリカ100重量部に対するシランカップリング剤の配合量の下限は、好ましくは0.1重量部、より好ましくは1重量部、特に好ましくは2重量部、上限は、好ましくは30重量部、より好ましくは20重量部、特に好ましくは10重量部である。

#### 【0063】その他の配合剤

本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、可塑剤、滑剤、充填剤などの補強材以外の配合剤をそれぞれ必要量含有することができる。

【0064】ゴムを配合してもよい。新たに配合したゴムはゴム組成物中のゴム成分に含有され、ゴムを配合することにより、上記の補強材や配合剤の配合量の基準となるゴム成分の重量が増加するので、補強材や配合剤の配合量は新たに配合したゴムを加えたゴム成分の重量に基いて配合量を決めなければならない。

【0065】また、このゴム組成物に含有されているゴム成分を構成するゴムに含有される共役ジエン単量体単位の総量中のビニル結合単位量の下限は、20%、好ましくは40%、より好ましくは50%、上限は好ましくは90%、より好ましくは85%、特に好ましくは80%である。また、ゴム組成物に含有されているゴム成分中、共役ジエン重合体量の下限は、好ましくは50重量%、より好ましくは60重量%、特に好ましくは70重量%、上限は100重量%である。また、本発明のゴム組成物に含有されるゴム成分中、極性基を有するジエン系ゴム、特にアミノ基とアルコキシシリル基とを有するジエン系ゴムの量の下限は、好ましくは10重量%、より好ましくは20重量%、特に好ましくは30重量%、さらに好ましくは40重量%、上限は100重量%である。新たにゴムを配合する場合は、この条件を満たすように配合しなければならない。

【0066】また、ゴム組成物に含有されるプロセス油は、全酸価の上限が好ましくは1mg KOH/g、より好ましくは0.4mg KOH/g、特に好ましくは0.1mg KOH/gのものである。この条件を満たす範囲内で、プロセス油も新たに配合することができるが、新たに配合するプロセス油の流動点の下限は、好ましくは-20℃、より好ましくは-10℃、上限は好ましくは50℃、より好ましくは30℃、特に好ましくは10℃であり、クルツ分析法によるアロマ炭素含有量(CA%)の下限は好ましくは20%、より好ましくは22%、特に好ましくは25%、上限は100%、パラフィ

ン炭素量(CP%)の下限は0%、上限は好ましくは55%、より好ましくは50%、特に好ましくは45%であり、プロセス油の多環芳香族の含有量は、好ましくは3%未満である。

【0067】なお、ゴム組成物中において、ゴム成分100重量部に対して、プロセス油量の下限は好ましくは5重量部、より好ましくは10重量部、特に好ましくは20重量部、上限は好ましくは100重量部、より好ましくは80重量部、特に好ましくは60重量部である。新たにゴムやプロセス油を配合する場合は、この条件を満たすことが好ましい。

【0068】架橋剤としては、特に限定はないが、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-o-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄が特に好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0069】ゴム成分100重量部に対する架橋剤の配合量の下限は、好ましくは0.1重量部、より好ましくは0.3重量部、特に好ましくは0.5重量部、上限は、好ましくは15重量部、より好ましくは10重量部、特に好ましくは5重量部である。架橋剤の配合量がこの範囲にある時に、ゴム組成物の架橋物の発熱性及び引張強度や耐摩耗性が優れる。

【0070】架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサンテン酸ナトリウム、イソプロピルキサンテン酸亜鉛、ブチルキサンテン酸亜鉛などのキサンテン

ン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。

【0071】これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられるが、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。ゴム成分100重量部に対する架橋促進剤の配合量の下限は、好ましくは0.1重量部、より好ましくは0.3重量部、特に好ましくは0.5重量部、上限は、好ましくは15重量部、より好ましくは10重量部、特に好ましくは5重量部である。

【0072】架橋活性化剤としては、特に制限はないが、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛としては、表面活性の高い粒度5 $\mu$ m以下のものを用いるのが好ましく、粒度が0.05～0.2 $\mu$ mの活性亜鉛華や0.3～1 $\mu$ mの亜鉛華などを挙げるができる。また、酸化亜鉛は、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることができる。

【0073】これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。架橋活性化剤の配合割合は、架橋活性化剤の種類により適宜選択される。ゴム成分100重量部に対する高級脂肪酸の添加量の下限は、好ましくは0.05重量部、より好ましくは0.1重量部、特に好ましくは5重量部、上限は好ましくは15重量部、より好ましくは10重量部、特に好ましくは5重量部である。ゴム成分100重量部に対する酸化亜鉛の添加量の下限は、好ましくは0.05重量部、より好ましくは0.1重量部、特に好ましくは0.5重量部、上限は好ましくは10重量部、より好ましくは5重量部、特に好ましくは2重量部である。架橋活性化剤の配合量がこの範囲にある時に、ゴム組成物の架橋物の加工性、引張強度及び耐摩耗性などの特性が高度にバランスされ好適である。

【0074】さらに、例えば、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性剤；炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの充填剤；ワックスなどが挙げられる。

【0075】本発明のゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分を混合後、その混合物に架橋剤と架橋促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分の混合温度の下限は、好ましくは80℃、より好ましくは100℃、特に好ましくは140℃、上限は、好ましくは200℃、より好ましくは190℃、特に好ましくは180℃である。架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分の混合時間の下限は、好ましくは30秒、より好ましくは1分、上限は、好ましくは30分である。

【0076】架橋剤と架橋促進剤の混合は、通常100℃以下、好ましくは80℃以下まで冷却後に行われる。

【0077】（架橋物）本発明のゴム組成物は、一般には、架橋させて用いる。架橋させるゴム組成物には、架橋剤、架橋促進剤などの架橋に必要な成分が含有されていなければならない。架橋剤、架橋促進剤などが含有されていないゴム組成物を架橋する場合は、上記のように架橋剤、架橋促進剤などを配合して架橋性ゴム組成物に調製しておく必要がある。

【0078】架橋方法は、特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて選択すればよい。金型中に架橋性ゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、予め成形しておいた架橋性ゴム組成物を加熱して架橋してもよい。

【0079】架橋温度や架橋時間も特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて選択すればよい。一般的には、架橋温度の下限は、好ましくは120℃、より好ましくは140℃、上限は好ましくは200℃、より好ましくは180℃である。

【0080】本発明の架橋物の用途も特に限定されないが、特にシリカ配合のタイヤ材料として、引張強度、耐摩耗性、低発熱性などに優れた特性を示す。

【0081】（態様）本発明の態様としては、

1. 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.2～2.2である共役ジエン系重合体を必須とするゴム成分であって、該ゴム成分に含有される共役ジエン単量体単位の総量中のビニル結合単位量が20%以上であるゴム成分100重量部と、全酸価が1mg KOH/g 以下、流動点が50℃以下、アロマ炭素含有量が20%以上であるプロセス油5～60重量部とを含有する油展ゴム、
2. ゴム成分中の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.2～2.2である共役ジエン系ゴムが50～100重量%である1記載の油展ゴム、
3. 共役ジエン系ゴムが共役ジエン単量体のみの重合体または共役ジエン単量体と共重合可能な単量体との共重合体である1または2記載の油展ゴム、
4. 共役ジエン系ゴムが共役ジエン単量体と共重合可能な単量体との共重合体であって、独立鎖量が50～100重量%である3記載の油展ゴム、
5. 共役ジエン系ゴムが共役ジエン単量体と共重合可能な単量体との共重合体であって、長連鎖量が0～2重量%である3または4記載の油展ゴム、
6. 共役ジエン系ゴムの重量平均分子量 ( $M_w$ ) が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーのポリスチレン換算で、200,000～2,000,000のものである2～5のいずれかに記載の油展ゴム、
7. 共役ジエン系ゴムの重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ 、分子量分布) が1.2～2.2である2～6のいずれかに記載の油展ゴム、
8. プロセス油が多環芳香族の含有量が3%未満のものである2～7のいずれかに記載の油展ゴム、



9. ムーニー粘度が20~100のものである2~8のいずれかに記載の油展ゴム、

10. (1)炭化水素溶媒中、極性化合物存在下、有機活性金属を開始剤として共役ジエン系ゴムを重合する重合工程、(2)反応停止剤によって反応を停止する反応停止工程、(3)全酸価が1mg KOH/g以下、流動点50℃以下、クルツ分析法によるアロマ炭素含有量が20%以上であるプロセス油を添加するプロセス油添加工程、(4)溶媒を除去し油展ゴムを回収する回収工程を含有する1~9のいずれかに記載の油展ゴムの製造方法、

11. 1~9記載の油展ゴムと補強剤とを含有してなるゴム組成物、

12. 補強材が、シリカおよび/またはカーボンブラックである11記載のゴム組成物、

13. シリカの窒素吸着比表面積(BET法)が50~400m<sup>2</sup>/gのものである12記載のゴム組成物、

14. カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)が5~200m<sup>2</sup>/gのものである12または13記載のゴム組成物、

15. カーボンブラックのDBP吸着量が5~300ml/100gである12~14のいずれかに記載のゴム組成物、

16. 補強材がシリカおよびカーボンブラックであって、シリカ:カーボンブラックが重量比で、10:90~99:1である12~15のいずれかに記載のゴム組成物、

17. 補強剤の配合割合が、ゴム成分100重量部に対して10~200重量部である11~16のいずれかに記載のゴム組成物、

18. 11~17のいずれかに記載のゴム組成物を架橋してなる架橋物、などが挙げられる。

#### 【0082】

【発明の効果】本発明の油展ゴムを含有するゴム組成物は、架橋すると優れた引張強度、耐摩耗性、低発熱性を示すため、自動車タイヤ材料などとして優れており、特にシリカを配合した場合には、低燃費化された自動車タイヤ材料となる。

#### 【0083】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

【0084】(1)油展に用いたアロマオイルの全酸価(mg KOH/g)は、JIS K2501(電位差滴定法)に準じて測定した。

(2)重合体中の結合スチレン量は、JIS K6383(屈折率法)に準じて測定した。

(3)重合体中の共役ジエン単位中のビニル結合単位含量は、赤外分光法(ハンプトン法)で測定した。

(4)重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量

(Mn)は、GPCで測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量及び分子量分布(Mw/Mn)を求めた。

【0085】(5)共重合体中のスチレン連鎖分布は、高分子学会予稿集第29巻第9号第2055頁に記載されている方法に従って、共重合体をオゾン分解した後、GPC測定を行い、スチレン単位1個の独立鎖量、及びスチレン単位が8個以上連なった長連鎖量の割合を算出した。

(6)引張強度は、JIS K6301に準じて300%応力(MPa)を測定した。この特性は、指数(引張強度指数)で表示した。この値は大きいほど好ましい。

(7)発熱性は、ASTM D2228に従い、ピコ摩耗試験機を用いて測定した。この特性は、指数(耐摩耗指数)で表示した。この値は、大きいほど好ましい。

#### 【0086】製造例1

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン140g、1,3-ブタジエン460gおよびテトラメチルエチレンジアミン12ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウム4.66ミリモルを加え、40℃で重合を開始した。重合開始20分後に、スチレン70gと1,3-ブタジエン330gの混合物を連続的に添加した。重合転化率が100%になったことを確認してから、テトラメトキシシラン0.42ミリモル添加して、30分間反応させた。重合時の最高到達温度は60℃であった。反応終了後、停止剤としてメタノールを10ミリモル添加し、重合体溶液を得た。

【0087】得られた重合体溶液の一部を採取し、メタノール中へ重合体溶液を滴下、ゴム分を沈殿させ、得られたゴム分を真空乾燥機にて乾燥させ、少量の共役ジエン系ゴムであるゴム1を得た。ゴム1の分子量などを表1に示す。

【0088】得られた重合体溶液にゴム100重量部あたり、2,4-ビス(n-オクチルチオオメチル)-6-メチルフェノールを0.2重量部、プロセス油として表2に示すオイル1を37.5重量部添加してから、スチームストリッピング法により重合体の回収を行い、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、油展ゴム1を得た。油展ゴム1のムーニー粘度は55であった。ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行った。なお、ストリッピング帯の水に対して、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテルを20ppmになるように添加し、ストリッピング帯の水に対して、クラム状の油展ジエン系ゴムの濃度は、5重量%になるようにした。

#### 【0089】製造例2~6

プロセス油として製造例2ではオイル2を、製造例3ではオイル3を、製造例4ではオイル4を、製造例5ではオイル5を用いる以外は製造例1と同様に油展し、油展ゴム2~6を得た。ムーニー粘度はそれぞれ、油展ゴ

17

ム 2 は 5 6、油展ゴム 3 は 5 1、油展ゴム 4 は 5 3、油展ゴム 5 は 4 5 であった。

#### 【0090】製造例 7~8

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 160 g、1, 3-ブタジエン 440 g およびテトラメチルエチレンジアミン 12 ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 5.00 ミリモルを加え、40℃で重合を開始した。重合開始 15 分後に、スチレン 90 g と 1, 3-ブタジエン 310 g の混合物を連続的に添加した。重合転化率が 100% になったことを確認してから、テトラメチルエチレンジアミン 0.74 ミリモル添加して、30 分間反応させた。重合時の最高到達温度は 60℃であった。反応終了後、停止剤としてメタノールを 10 ミリモル添加し、重合体溶液を得た。

【0091】得られた重合体溶液の一部を採取し、メタノール中へ重合体溶液を滴下、ゴム分を沈殿させ、得られたゴム分を真空乾燥機にて乾燥させ、少量の共役ジエン系ゴムであるゴム 2 を得た。ゴム 2 の分子量などを表 1 に示す。

【0092】ゴム 1 の代わりにゴム 2 を、プロセス油として製造例 6 ではオイル 1 を、製造例 7 ではオイル 3 を用いる以外は製造例 1 と同様にゴム 2 を油展し、油展ゴム 6~7 を得た。ムーニー粘度は油展ゴム 6 が 4 5、油展ゴム 7 が 4 4 であった。

#### 【0093】製造例 8

攪拌機付きオートクレーブを 2 基連結し、スチレンと 1, 3-ブタジエンの混合物（重量比 25:75）、シクロヘキサンを（スチレンと 1, 3-ブタジエンの混合物 100 g 当り 400 g）、スチレンと 1, 3-ブタジエンの混合物 100 g 当たり、テトラメチルエチレンジアミン 0.17 g、n-ブチルリチウム 0.034 g、1, 2-ブタジエン 0.43 g、およびジビニルベンゼン 0.9 g を、オートクレーブ 1 基当たりの平均滞留時間が 2 時間になるように連続的に供給し重合させた。1 基目のオートクレーブは 55℃、2 基目のオートクレーブは 80℃に維持した。反応終了後、停止剤としてメタノールを 0.034 g の割合で添加し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液から実施例 1 と同様に少量の共役ジエン系ゴムであるゴム 3 を得た。その分子量などを表 1 に示す。

【0094】得られた重合体溶液に、重合体溶液中のゴム 100 重量部に対して 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを 0.1 重量部およびプロセス油としてオイル 4 を 37.5 重量部添加し、製造例 1 と同様のスチームストリップング法により重合体の回収を行い、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、油展ゴム 8 を得た。油展ゴム 8 のムーニー粘度は 50 であった。

#### 【0095】製造例 9

ジビニルベンゼンを添加せず、2 基目のオートクレーブ

18

にスチレンと 1, 3-ブタジエンの混合物 100 g 当たりテトラメチルエチレンジアミン 0.20 g を連続的に供給し、プロセス油としてオイル 6 を用いた以外は、製造例 3 と同様に処理し、ゴム 4 および油展ゴム 9 を得た。ゴム 4 の分子量などを表 1 に示す。油展ゴム 9 のムーニー粘度は 60 であった。

#### 【0096】製造例 10

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 150 g、1, 3-ブタジエン 450 g およびテトラメチルエチレンジアミン 10 ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 6.3 ミリモルを加え、50℃で重合を開始した。重合開始 10 分後に、スチレン 50 g と 1, 3-ブタジエン 350 g の混合物を連続的に添加した。重合転化率が 100% になったことを確認してから、テトラメチルエチレンジアミン 1.1 ミリモル添加して、30 分間反応させた。重合時の最高到達温度は 80℃であった。反応終了後、停止剤としてメタノールを 10 ミリモル添加し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液から少量のゴム 5 を得た。その分子量などを表 1 に示す。

【0097】得られた重合体溶液に、重合体溶液中のゴム 100 重量部に対して 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを 0.1 重量部およびプロセス油としてオイル 5 を 37.5 重量部を添加してから、製造例 1 と同様のスチームストリップング法により重合体の回収を行い、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、油展ゴム 10 を得た。油展ゴム 10 のムーニー粘度は 37 であった。

#### 【0098】製造例 11

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 150 g、1, 3-ブタジエン 720 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 2.6 ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 7.6 ミリモルを加え、40℃で重合を開始した。重合開始 40 分後に、1, 3-ブタジエン 130 g を連続的に添加した。重合転化率が 100% になったことを確認してから、四塩化スズ 5.3 ミリモル添加して 5 分間反応させた。さらに N, N'-ジメチルエチレン尿素を 4.8 ミリモル添加して 20 分間反応させた。反応終了後、停止剤としてメタノールを 20 ミリモル添加し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液から少量のゴム 6 を得た。その分子量などを表 1 に示す。

【0099】重合体溶液に、重合体溶液中のゴム 100 重量部に対して 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールを 0.1 重量部添加し、重合体溶液中のゴム 100 重量部に対してプロセス油としてオイル 5 を 37.5 重量部添加し、製造例 1 と同様のスチームストリップング法により重合体の回収を行い、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、油展ゴム 11 を得た。油展ゴム 11 のムーニー粘度は 12 であった。

## 【0100】製造例12

テトラメトキシシランの代りに四塩化スズを使用した以外は製造例2と同様にし、ゴム7を得た。その分子量などを表1に示す。

【0101】得られた重合体溶液に2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールをゴム100重量部あたり0.2重量部になるように添加した。オイル3に100重量部当り4ミリモル水酸化リチウムを加え、50℃で一昼夜攪拌したオイル7をプロセス油として、重合体溶液中のゴム100重量部に対して37.5重量部添加してから、製造例1と同様のスチーム

ストリップング法により重合体の回収を行い、ロールに\*

\*かけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて重合体の乾燥を行い、油展ゴム12を得た。油展ゴム12のムーニー粘度は44であった。なお、オイル7の全酸価などを表2に示す。

## 【0102】製造例13

テトラメトキシシランの代りに四塩化スズを使用した以外は製造例9と同様にし、ゴム8を得た。その分子量などを表1に示す。また、プロセス油としてオイル4を用いた以外は製造例10と同様にし、油展ゴム13を得た。油展ゴム13のムーニー粘度は32であった。

## 【0103】

【表1】

	ゴム1	ゴム2	ゴム3	ゴム4	ゴム5	ゴム6	ゴム7	ゴム8
結合スチレン量(%)	21.2	25.0	25.4	32.3	19.8	15.0	24.9	20.1
共役ジエン単位中のビニル結合単位置量(%)	70.2	70.1	69.9	36.6	60.7	42.4	70.2	59.8
スチレン独立鎖量(%)	87	88	61	58	88	69	86	87
スチレン長連鎖量(%)	0	0	1.4	1.8	0	0.3	0	0
Mw(10000)	80	75	66	70	72	40	78	71
Mw/Mn	1.7	1.8	2.4	3.2	1.7	1.6	1.8	1.8
カップリング率(%)	43	50	0	0	58	30	52	54

【0104】ゴム1~3および5~8は、共役ジエン単量体単位中のビニル結合単量が20%以上であり、分子量分布(Mw/Mn)が2.7以下であり、単独で本発明の油展ゴムのゴム成分として使用できるゴムである。※

20※一方、ゴム4は分子量分布が2.7より大きいものである。

## 【0105】

【表2】

	オイル1	オイル2	オイル3	オイル4	オイル5	オイル6	オイル7
全酸価	0.3	0.3	0.2	5.4	0.01	0.2	0
流動点	5	-2.5	27	-2.5	-18	18	27
CA%	45	44	27	39	6	44	27
CN%	27	32	32	32	37	25	32
CP%	28	24	41	29	58	31	41
多環構造含有量(%)	5.7	6.6	2.2	11.8	1.0	6.9	2.2

【0106】オイル1~5および7は、全酸価が1mg KOH/g以下であり、流動点が50℃以下であり、CA%が20%以上であるのに対し、オイル6はCA%が6%と低いものである。

## 【0107】実施例1~3、比較例1~3

原料ゴムとして油展ゴム1~6を用い、容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴム137.5重量部(ゴム成分100重量部、プロセス油37.5重量部)、カーボンブラックN220(東海カーボン社製、シート6、窒素吸着比表面積119m<sup>2</sup>/g、DBP吸着量114ml/100g)80重量部、酸化亜鉛3重量部、ステアリン酸2重量部、および老化防止剤(テトラメチルエチレンジアミン)2重量部を140℃★

30★で4分間混練した。

【0108】次に、50℃のオープンロールを用いて、得られた混合物と、硫黄1.4重量部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)1.6重量部を混練し、組成物1~6を得た。

【0109】得られた組成物1~6を160℃で15分間プレス架橋して厚さ2mmのシート、ピコ摩耗用の試験片などを作成し、各物性を測定した。各物性は表中の比較例1の値を100とする指数として、表3に示した。

## 【0110】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
油展前ゴム	ゴム1	ゴム1	ゴム1	ゴム1	ゴム1
油展用オイル	オイル1	オイル2	オイル3	オイル4	オイル5
油展ゴム	油展ゴム1	油展ゴム2	油展ゴム3	油展ゴム4	油展ゴム5
強度指数	110	109	113	100	120
発熱指数	102	103	101	100	100
耐摩耗性	108	108	104	100	88

## 【0111】実施例4~5、比較例4~7

原料ゴムとして、油展ゴム7~12を用い、容量250

mlのブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴム137.5重量部(ゴム成分100重量部、プロセス油3

7.5重量部)、シリカ(ローディア社製、Zeosil 1165MP)40重量部およびシランカップリング剤(デグッサ社製、Si69)3.2重量部を150℃で2分間混練した。得られた混合物に、さらにシリカ(ローディア社製、Zeosil 1165MP)40重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、Si69)3.2重量部、酸化亜鉛1.5重量部、ステアリン酸2重量部および老化防止剤(大内新興社製、ノクラック6C)2重量部を加えて、150℃でさらに3分間混練した。次いで、選られた混合物に、硫黄1.4重量部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチ\*

\*アゾールスルフェンアミド1.7重量部とジフェニルグアニジン1.8重量部との混合物)3.5重量部を加え、50℃のオープンロールで混練し、組成物7~12を得た。

【0112】得られた組成物7~12を160℃で15分間プレス架橋して厚さ2mmのシート、ピコ摩耗用の試験片などを作成し、各物性を測定した。各物性は表中の比較例4の値を100とする指数として、表4に示した。

【0113】

【表4】

	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
油展前ゴム	ゴム2	ゴム2	ゴム3	ゴム4	ゴム5	ゴム6
油展用オイル	オイル1	オイル3	オイル4	オイル6	オイル5	オイル5
油展ゴム	油展ゴム6	油展ゴム7	油展ゴム8	油展ゴム9	油展ゴム10	油展ゴム11
強度指数	115	119	100	98	110	104
発熱指数	114	117	100	92	93	68
耐摩耗性	110	105	100	111	96	91

【0114】実施例6~8、比較例8~11

原料ゴムとして、油展ゴム7~11、13、14を用い、容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴム110重量部、ブタジエンゴム(日本ゼオン社製、Nipol BR-1220、ムーニー粘度43、シス結合含量98%以上)20重量部、表5に示すシリカ40重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、Si69)3.2重量部を150℃で2分間混練した。得られた混合物に、表5に示すシリカ40重量部、カーボンブラックN220 10重量部、表5中に配合オイルとして示すプロセス油10重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、Si69)2重量部、酸化亜鉛1.5重量部、ステアリン酸2重量部および老化防止剤(大内新興社製、ノクラック6C)2重量部を加え

※、150℃でさらに3分間混練した。次いで、50℃のオープンロールを用いて、得られた混合物と、硫黄

1.4重量部および架橋促進剤(大内新興社製ノクセラーCZ 1.7重量部と大内新興社製ノクセラーD 1.5重量部との混合物)3.2重量部を加えて混練し、組成物13~19を得た。

【0115】得られた組成物13~19を160℃で15分間プレス架橋して、厚さ2mmのシート、ピコ摩耗用の試験片などを作成し、各物性を測定した。各物性は表中の比較例8の値を100とする指数として、表5に示した。

【0116】

【表5】

	実施例			比較例			
	実施例6	実施例7	実施例8	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
油展前ゴム	ゴム2	ゴム2	ゴム7	ゴム3	ゴム4	ゴム5	ゴム8
プロセス油	オイル1	オイル3	オイル7	オイル4	オイル6	オイル5	オイル4
油展ゴム	油展ゴム6	油展ゴム7	油展ゴム12	油展ゴム8	油展ゴム9	油展ゴム10	油展ゴム13
シリカ	MP	MP	MP	MP	VN	VN	VN
配合用オイル	オイル1	オイル3	オイル7	オイル4	オイル5	オイル6	オイル4
強度指数	111	115	115	100	93	102	95
発熱指数	118	126	134	100	73	78	58
耐摩耗性	113	107	109	100	102	89	100

【0117】なお、表中の略号は以下のものを意味する。

VN: 日本シリカ製、ニブシルVN3、窒素吸着比表面積240m<sup>2</sup>/g

MP: ローディア社製、Zeosil 1165MP、窒素吸着比表面積175m<sup>2</sup>/g

【0118】比較例で使用したゴムの中で、ゴム3とゴム4は分子量分布の大きすぎるゴムであり、単独では本発明のゴム成分に該当しないものである。

【0119】また、オイル4は全酸価が大きすぎ、オイル

ル5はアロマ炭素含有量が小さすぎ、本発明で用いるプロセス油に該当しない。

【0120】比較例3および7ではゴム成分としてゴム3のみを用いており、比較例4および8ではゴム成分として4を用いている。これらのゴム成分は、分子量分布(Mw/Mn)が1.2~2.2である共役ジエン系重合体を含有していない。また、比較例1、3、7、10ではオイル4をプロセス油として用いているが、オイル4は本発明で用いるプロセス油よりも全酸価が大きすぎる。比較例2、5、6、8、9ではオイル5を用いてい

るが、本発明で用いるプロセス油よりもアロマ炭素含有量がちいさすぎる。

【0121】実施例とこのような比較例を比較すると、実施例では、基準となった比較例に比べ、強度指数、発熱指数及び耐摩耗性のいずれもが高い数値となってい

る。それに対し、比較例は、基準となった比較例に比べてこれら全てが高い数値となっているものはない。特にシリカを配合したゴム組成物の低発熱性に優れていることがわかる。